

방전플라즈마 소결 공정을 이용한 WC-Co-Mo₂C 소재의 기계적 특성평가

김주훈 · 박현국[†]
한국생산기술연구원

Mechanical Property Evaluation of WC-Co-Mo₂C Hard Materials by a Spark Plasma Sintering Process

Ju-Hun Kim and Hyun-Kuk Park[†]

Korea Institute of Industrial Technology (KITECH), Smart Mobility Materials and Components R&D Group,
6 Cheomdan-gwagiro 208 beon-gil, Buk-gu, Gwang-Ju 61012, Republic of Korea

(Received May 13, 2021 : Revised May 13, 2021 : Accepted June 14, 2021)

Abstract Expensive PCBN or ceramic cutting tools are used for processing of difficult-to-cut materials such as Ti and Ni alloy materials. These tools have the problem of breaking easily due to their high hardness but low fracture toughness. To solve these problems, cutting tools that form various coating layers are used in low-cost WC-Co hard material tools, and research on various tool materials is being conducted. In this study, binderless-WC, WC-6 wt%Co, WC-6 wt%Co-1 wt% Mo₂C, and WC-6 wt%Co-2.5 wt% Mo₂C hard materials are densified using horizontal ball milled WC-Co, WC-Co-Mo₂C powders, and spark plasma sintering process (SPS process). Each SPSed Binderless-WC, WC-6 wt%Co-1 wt% Mo₂C, and WC-6 wt%Co-2.5 wt% Mo₂C hard materials are almost completely dense, with relative density of up to 99.5 % after the simultaneous application of pressure of 60 MPa and almost no significant change in grain size. The average grain sizes of WC for Binderless-WC, WC-6 wt%Co-1 wt% Mo₂C, and WC-6 wt%Co-2.5 wt% Mo₂C hard materials are about 0.37, 0.6, 0.54, and 0.43 μm, respectively. Mechanical properties, microstructure, and phase analysis of SPSed Binderless-WC, WC-6 wt%Co-1 wt% Mo₂C, and WC-6 wt%Co-2.5 wt% Mo₂C hard materials are investigated.

Key words spark plasma sintering process, WC-Co-Mo₂C, binderless-WC, hardness, fracture toughness.

1. 서 론

지구환경 보호와 에너지 절감 측면에서 자동차, 항공기, 철도차량, 선박 등 각종 수송기의 경량/고강도화 기술이 대두 되고 있으며, Ti계 및 Ni계 소재와 같은 난삭소재 사용 산업이 점차 증가되고 있다. 이러한 소재 가공은 PCBN이나 세라믹 공구 등 고강도 소재로 제조된 절삭공구가 적용되고 있지만 고가이면서도 인성이 낮아 파손이 잘되는 문제점이 있다. 따라서 이런 고가의 PCBN이나 세라믹 공구 대체를 위해 기존 고가의 공구보다 강도는 비교적 낮지만 인성이 높은 WC-Co계 초경합금 소재를 적용하여 공구로 제작한 뒤 수명향상을

위해 공구 표면에 다양한 피막을 형성시켜 가능성이 부여된 공구를 제품화 하고 있다.^{1,2)}

WC는 대표적인 난성형성 소재로써 3,422 °C의 높은 용점과 HCP 고유의 취성으로 인해 소결성 및 인성 향상을 위해 Co, Fe 및 Ni과 같은 금속소재 소결조제를 첨가한다.³⁾ 특히 Co의 경우 Fe 및 Ni 보다 젖음성이 우수하여 대표적인 금속 소결조제로 사용되고 있다. 또한 WC-Co 소재에 결정립 성장 억제나 내산화 특성, 기계적 특성을 향상시킬 목적으로 TiC, TaC, Mo₂C 및 NbC와 같은 다양한 탄화물을 첨가하는 연구가 진행되고 있다.⁴⁾

초경소재의 제조방법은 일반적으로 분말야금법을 이용하여 원료분말 혼합 및 외부간접가열 방식의 열간 정수

[†]Corresponding author

E-Mail : hk-park@kitech.re.kr (H.-K. Park, KITECH)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

압 성형공정(hot isostatic pressing, HIP)이나 열간 프레스(hot press, HP) 및 상압소결 등을 이용하여 제조되는 경우가 대부분이다.⁵⁻⁷⁾ 이러한 방법으로 제조시 외부간접 가열 방식으로 인한 소결시간의 증가에 따른 비정상 조대 결정립 성장과 내외부 물성 불균일의 문제가 발생된다.⁸⁾ 이와 같은 문제점을 해결하기 위해 본 연구에서는 급속소결법 중 하나인 방전플라즈마 소결(spark plasma sintering, SPS)을 이용하여 binderless-WC, WC-6 wt%Co, WC-6 wt%Co-1 및 2.5 wt% Mo₂C 소재를 제조하였다. 제조된 4가지 소재에 대한 미세조직 분석 및 기계적 특성에 대한 평가를 하였다.

2. 실험 방법

본 실험을 진행하기 위하여 출발 원료는 텅스텐카바이드(WC, 대구텍, 1.0~1.5 μm, 순도 99.95%), 코발트(Co, RND Korea, 5~10 μm, 순도 99.5%) 및 몰리브덴카바이드(Mo₂C, Alfa, ~5 μm, 순도 99.5%)의 분말을 사용하였다. 원료분말의 균일혼합을 위해 습식 수평형 볼 밀링 공정으로 24시간 동안 250 RPM으로 혼합하였다.

혼합분말의 조성은 WC 소재 100 기준으로 Co 함량은 6 중량비(wt%)가 첨가된 WC-6 wt%Co (WC-6Co), WC 소재 100 기준으로 Co 함량 6 중량비 첨가와 Mo₂C 1 및 2.5 중량비가 첨가된 WC-6 wt%Co-1 wt%Mo₂C (WC-6Co-1Mo₂C) 및 WC-6 wt%Co-2.5 wt%Mo₂C (WC-6Co-2.5Mo₂C) 소재이다. 분말과 볼의 비율은 1:10 중량비로 하였으며, 지르코니아 볼(6 및 10 mmØ)을 사용

하였다. 습식 볼밀링 공정으로 인해 알코올을 첨가하였으며, 이때 분말과 알코올의 비율 역시 1:10 중량비로 하였다.

습식 수평형 볼밀링 공정으로 제조된 3가지 혼합분말에 대해 Fig. 1과 같이 X선 회절 분석(XRD)을 이용하여 상분석을 실시하였으며, 볼 밀링 중 볼 파손에 의한 불순물 혼입이나 2차상 없이 WC 피크만 분석되었다.

습식 수평형 볼 밀링 공정으로 제조된 혼합분말을 흑연 다이(외경 30 mm, 내경 10 mm, 높이 40 mm)에 충전 후 상하부를 흑연 펀치로 막아주었으며, 밀봉된 흑연 다이를 방전플라즈마 소결 장치에 장착 시켰다. 방전플라즈마 소결 장치는 최대 1,000 A의 직류 전류를 사용할 수 있으며(pulse 12 ms on time and 2 ms off time), 최대 10 ton의 압력을 가할 수 있다. 실험 순서로는 1 단계에서 챔버 내에 혼합된 분말이 충전된 흑연 몰드를 장입한 후 6 Pa의 진공 상태로 만들어 주며, 이때 60 MPa의 압력을 동시에 인가하였다. 2단계로는 흑연 펀치에 직류 전류를 흘려주어 소결을 진행 하였으며, 이때 수축 길이의 변화를 관찰하면서 실험을 종료 하였다. 온도의 변화를 확인하기 위하여 파이로 메타를 이용하여 흑연 다이 중앙 표면의 온도를 측정하였다. 이때 승온 속도는 파이로 메터 측정 온도인 600 °C까지 200 °C/min으로 승온 후 최종 목적온도까지 100 °C/min으로 승온하였다. 수축길이가 변화되지 않는 온도에서 장비의 전원을 off 시킨 후 챔버 내에서 냉각 시키는 것으로 소결 진행을 마무리 하였다.

제조된 시편의 밀도는 아르키메데스 방법을 이용하여 밀도를 측정하였으며, 소결체의 표면을 관찰하기 위하여 무라카미 부식법[5 g Fe₃(CN)₆, 5 g NaOH 및 50 mL의 증류수]을 이용하여 binderless-WC의 경우 약 90~110 초, WC-6Co, WC-6Co-1 및 2.5Mo₂C의 경우 약 35~40 초간 표면을 부식 시켜 주사 전자 현미경을 이용하여 표면을 관찰하였으며, 선형 분석법을 이용하여 결정립 크기를 측정하였다. 또한 소결 후의 상변화 관찰을 위하여 X선 회절 분석을 실시하였으며, 비커스 경도계를 이용하여 30 kg_f 하중으로 15초간 유지하여 시편의 압흔 자국을 이용한 기계적 특성 평가를 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 소결시간에 따른 소결온도 및 binderless-WC, WC-6Co, WC-6Co-1Mo₂C 및 WC-6Co-2.5Mo₂C 소재의 방전플라즈마 소결 중 수축길이가 변화를 나타낸 그래프이다. binderless-WC 소재의 경우 약 1,100 °C 이후 급격한 수축 거동을 나타내었으며, 1,200 °C 이후 2차 수축이 진행되었다. 소결은 1,700 °C에서 종료되었으며, 1,600

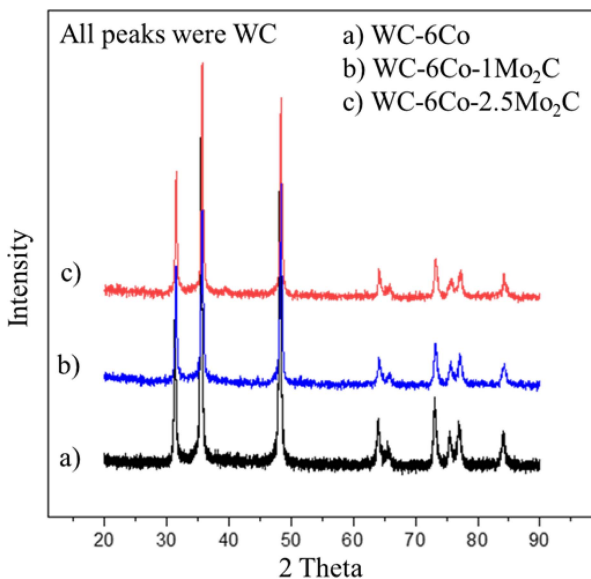


Fig. 1. XRD patterns of horizontal ball milled powders; a) WC-6 wt%Co, b) WC-6 wt%Co-1 wt%Mo₂C and c) WC-6 wt%Co-2.5 wt%Mo₂C.

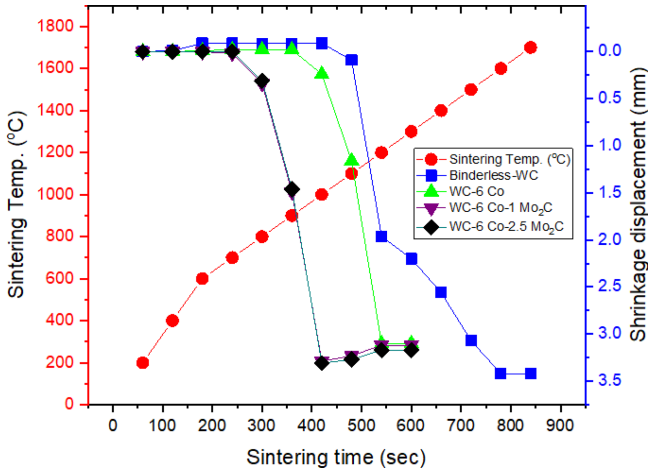


Fig. 2. Variation of Shrinkage displacement and sintering temperature with sintering time during SPSe binderless-WC, WC-6Co, WC-6Co-1Mo₂C and WC-6Co-2.5Mo₂C hard materials.

°C 이후 수축변화는 없었다. WC-6Co의 경우 약 1,000 °C에서 급격한 수축 거동이 나타났으며, 1200 °C에서 소결이 종료되었다. Mo₂C가 첨가된 WC-Co-1Mo₂C 및 WC-Co-2.5Mo₂C의 경우 WC-6Co 소재보다 빠른 750 °C 이후부터 급격한 수축거동이 나타났으며, WC-6Co와 동일하게 1,200 °C에서 소결이 종료되었다. WC소재에 Co가 첨가됨에 따라 소결온도는 약 500 °C 정도 감소하였으며, 소결거동 또한 200 °C 정도 더 빠르게 진행되는 것을 확인하였다. Co가 첨가됨에 따라 소결거동이 빠르고 소결온도가 감온된 이유는 소결조제로 첨가된 Co가 900 °C에서 액상화됨에 따라 WC 분말 사이에 침투하고 WC 분말의 고상 입자간의 재배열을 촉진시킴으로써 치밀화 효과를 빠르게 진행된 것으로 생각된다. 또한 Mo₂C가 첨가됨에 따라 WC-6Co 소재보다 100 °C 낮은 온도에서 소결거동이 시작된 이유는 WC 분말의 고상 입자간 재배열을 촉진시킴에 따라 소결능을 더 향상 시킨 것으로 판단된다.

Fig. 3은 최종 소결온도에서 제조된 각 소결체의 상대 밀도 및 결정립 크기를 측정한 그래프이다. WC-6Co의 경우 이론밀도에 가까운 상대밀도를 가지는 것으로 분석되었으며, 나머지 3가지 소재의 경우 약 99.5%로 측정되었다. 또한 결정립 크기의 경우 binderless-WC는 약 0.35 μm로 분석되었으나, Co가 첨가된 WC-6Co의 경우 결정립 크기는 약 0.6 μm까지 결정성장 하는 것으로 분석되었다. WC-6Co 소재에 Mo₂C가 1 및 2.5 wt% 첨가됨에 따라 결정립 크기는 약 0.544에서 0.432 μm로 감소하는 것으로 분석되었다. Co가로 인해 결정립 성장 이유는 Co의 액상화에 따라 점성유동과 모세관력에 의해 WC 분말의 고상 입자간의 재배열을 촉진함으로써 WC

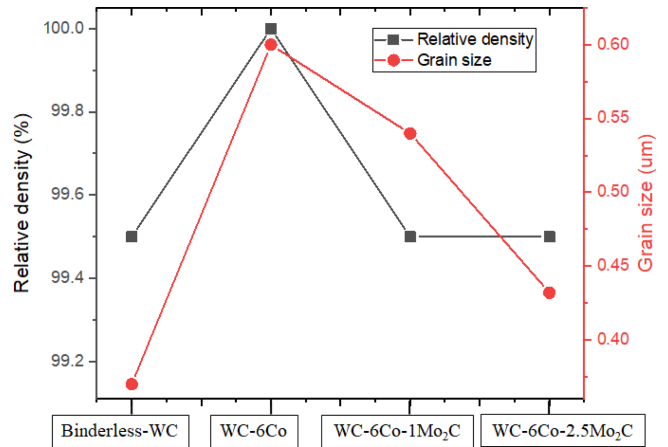


Fig. 3. Relative density and grain size of SPSe binderless-WC, WC-6Co, WC-6Co-1Mo₂C and WC-6Co-2.5Mo₂C hard materials.

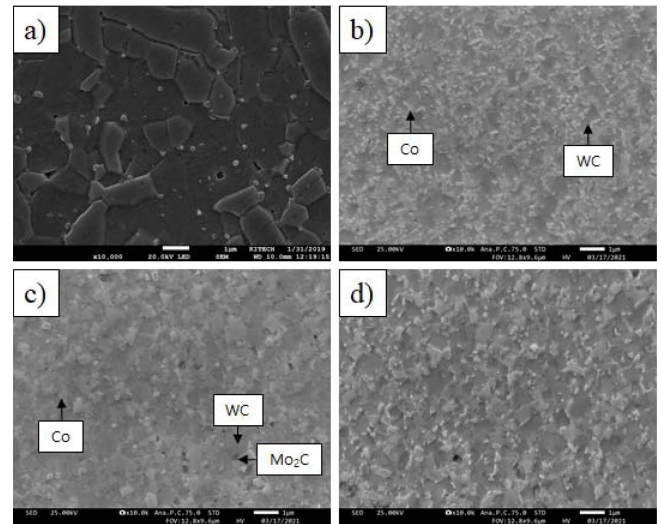


Fig. 4. FE-SEM images of SPSe a) binderless-WC, b) WC-6Co, c) WC-6Co-1Mo₂C and d) WC-6Co-2.5Mo₂C hard materials.

의 결정화되는 과정에서 작은 입자의 WC는 큰 입자 쪽으로 재석출 되면서 결정성장을 촉진 시킨 것으로 판단된다. Mo₂C가 첨가됨에 따라 결정립 크기가 감소되는 이유는 WC의 결정화 되는 과정에서 Mo₂C가 WC 결정립계에 존재함에 따라 결정립 성장을 억제하였지만 치밀화되는 과정에서 close pore를 생성시켜 상대밀도를 저하시킨 요인으로 판단된다.

Fig. 4는 방전플라즈마 소결공정으로 제조된 4가지 소재에 대한 미세조직 분석결과이다. 그림과 같이 판상의 WC 결정립계 주위에 Co가 분포되어 있는 것이 확인되었으며, Mo₂C 역시 WC 결정립계 주위에 분포하여 WC/WC 결정립 성장을 억제하는 것으로 보인다.

Fig. 5는 방전플라즈마 소결공정으로 제조된 4가지 소재에 대한 상분석 결과이다. 분석 결과 4가지 소재 모

두 WC 피크만 분석되었으며, 소결 중 불순물 혼입에 의한 제 2차상이나 급속 냉각시 발생하는 W₂C 상은 분석되지 않았다. 그 이유는 6 Pa의 고진공 상태에서 빠른 승온속도로 소결이 완료됨에 따라 불순물 혼입을 방지하였기 때문으로 생각된다.

방전플라즈마 소결공정으로 제조된 4가지 소재에 대해 샌드페이퍼 및 6, 3, 1 및 0.25 μm 다이아몬드 서스펜션을 이용하여 표면 경면처리를 진행 한 후 비커스 경도계를 이용하여 30 kg_f의 하중으로 15초간 유지하여 생성된 압흔 및 전과된 크랙의 길이를 측정하여 Antis 식으로 파괴인성을 측정하였다.⁹⁾

$$K_{IC} = 0.016(E/H)^{1/2} P/C^{3/2} \quad (1)$$

여기서 E는 탄성계수이고, H는 경도이고, P는 하중이며, C는 크랙의 길이이다. binderless-WC의 경우 가장 높은 약 2661.4 kg/mm²으로 측정되었으나 Co 첨가에 따라 2121.3 kg/mm²로 감소되는 것을 확인하였다. Mo₂C 첨

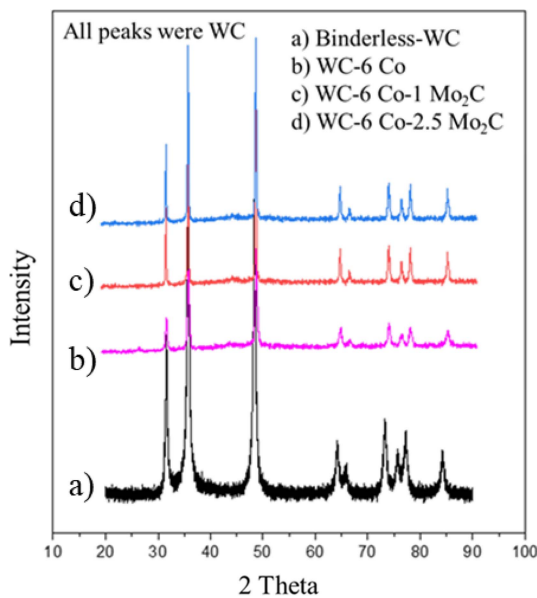


Fig. 5. XRD patterns of SPSed a) binderless-WC, b) WC-6Co, c) WC-6Co-1Mo₂C and d) WC-6Co-2.5Mo₂C hard materials.

가에 따라 binderless-WC 보다는 낮지만 2370.2까지 경도 특성이 향상되는 것으로 분석되었다. 파괴인성의 경우 반대로 Binderless-WC는 3.89 MPa·m^{1/2}로 측정되었지만 Co 첨가로 인해 7.6 MPa·m^{1/2}까지 향상되는 경향을 나타내었다. 또한 Mo₂C 첨가에 따라 파괴인성은 5.7 MPa·m^{1/2}까지 감소하는 것으로 분석되었다. Co 첨가로 인해 경도 특성이 하락하고 파괴인성이 증가하는 이유는 WC보다 상대적으로 약한 Co 부분으로 파괴거동이 일어남과 동시에 크랙 전파시 균열의 굴절이 많아 인성이 향상되었지만 Mo₂C 첨가로 인해 WC의 결정립 성장을 억제함에 따라 WC 입자와 WC 입자간의 mean free path가 짧아져 경도 특성이 향상되고 또한 WC 고유의 높은 경도 특성을 유지한 것으로 판단된다.

Table 1은 본 연구의 결과물과 기존 외부간접가열 방식의 소결법으로 제조된 WC계 연구결과와의 비교분석 결과이다. 기존 소결법과 비교시 단시간에 단일공정으로 소결이 완료됨에 따라 결정립 성장을 억제함으로써 미세화된 결정립크기를 제조할 수 있었다. 기계적 특성 측면에서는 향상된 경도를 가지는 소결체를 제조할 수 있었지만 파괴인성 값의 경우 약간 낮은 값으로 측정되었다.^{10,11)}

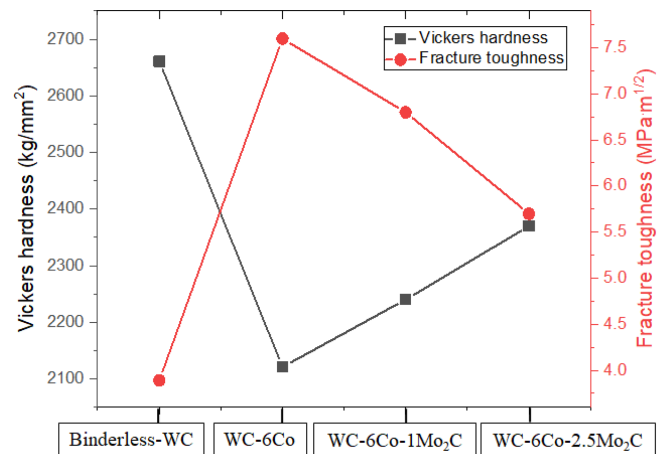


Fig. 6. Mechanical properties of SPSed a) binderless-WC, b) WC-6Co, c) WC-6Co-1Mo₂C and d) WC-6Co-2.5Mo₂C hard materials.

Table 1. Comparison of mechanical and physical properties of binderless-WC, WC-6Co, WC-6Co-1Mo₂C and WC-6Co-2.5Mo₂C sintered-body in this study with other literatures.

Reference	Sintered process	Binder content (wt%)	Grain size (μm)	Hv (kg/mm ²)	K _{IC} (MPa·m ^{1/2})
[10]	HP	WC-6Co	0.65	1650	9.8
[11]	HIP	WC-6Co	1.0	1421	16.2
[11]	HIP	WC-6Co-1.0Cr3C2	1.0	1537	16.0
This work	SPS	Binderless-WC	0.37	2661	3.89
	SPS	WC-6Co	0.6	2121	7.6
	SPS	WC-6Co-1Mo ₂ C	0.544	2240	6.8
	SPS	WC-6Co-2.5Mo ₂ C	0.43	2370	5.7

4. 결 론

WC와 수평형 불 밀링공정을 이용하여 제조된 WC-6Co, WC-6Co-1Mo₂C 및 WC-6Co-2.5Mo₂C 소재에 대해 방전플라즈마 소결공정을 이용하여 소결체를 제조하였다. 제조된 소결체는 99.5% 이상의 높은 상대밀도를 가지는 것으로 측정되었으며, XRD 상분석 결과 불순물 및 W₂C와 같은 제 2차상은 분석되지 않았다. 제조된 소결체의 결정립 크기 측정결과 binderless-WC 소재는 약 0.37 μm로 측정되었지만 Co 첨가에 따라 약 2배 정도인 0.6 μm 결정 성장을 하는 것으로 확인되었다. 하지만 WC-6Co에 Mo₂C 첨가에 따라 Mo₂C가 WC/WC 결정립계에 존재함에 따라 결정립 성장을 억제함으로써 약 0.43 μm로 까지 미세화 되는 것으로 분석되었다. 경도 특성의 경우 binderless-WC의 경우 약 2661.4 kg/mm²로 높은 경도 특성을 나타내었지만 Co 첨가로 인해 2121.3 kg/mm²로 감소되는 것을 확인하였다. Mo₂C 첨가는 결정립 성장 억제로 인한 결정립 미세화 효과에 의해 2370.2까지 경도 특성이 향상되는 것으로 분석되었다. 파괴인성의 경우 경도 특성과 반대적으로 Co 첨가로 인해 3.89에서 7.6 MPa·m^{1/2}까지 향상되었지만 Mo₂C 첨가로 인해 5.7 MPa·m^{1/2}까지 감소하는 경향을 나타내었다.

Acknowledgement

This study has been conducted with the support of the Korea Institute of Industrial Technology as “Production technology commercialization project (KITECH EH-21-025)”.

References

1. J. Garcia, V. Collado Cipres, A. Blomqvist and B. Kaplan, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **80**, 40 (2019).
3. H. Xie, X. Son, F. Yin and Y. Zhang, *Sci. Rep.*, **6**, 31047 (2016).
4. X. Liu, X. Song, H. Wang, X. Liu, F. Tang and H. Lu, *Acta Mater.*, **149**, 164 (2018).
5. S. J. Oh, J. H. Jun, M. H. Lee, I. J. Shon and S. J. Lee, *Met. Mater. Int.*, **24**, 597 (2018).
6. Q. Yang, J. Yang, H. Yang, G. Ni and J. Ruan, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **62**, 104 (2017).
7. Q. Yang, S. Yu, C. Zheng, J. Liao, J. Li, L. Chen, S. Guo, Y. Ye and H. Chen, *Ceram. Int.*, **46**, 1824 (2020).
8. S. U. Wei, Y. X. Sun and H. L. Yang, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **25**, 1194 (2015).
9. G. R. Anstis, P. Chantikul, B. R. Lawn and D. B. Marshall, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, 533 (1981).
10. C. Yin, Y. Peng, J. Ruan, L. Zhao, R. Zhang and Y. Du, *Materials*, **14**, 1551 (2021).
11. M. Takada, H. Matsubara and Y. Kawagishi, *Mater. Trans.*, **59**, 754 (2018).

<저자소개>

김주훈

한국생산기술연구원 학생연구원

박현국

한국생산기술연구원 선임연구원